

92252 translation

(19) FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY (12) PATENT SPECIFICATION

(11) DD 296 967 B5

Patent maintained under
§ 12 para. 3 Ext. Act

**(51) Int. Cl. C 23 C 8/26
C 23 C 8/02**

GERMAN PATENT OFFICE

Opposition can be lodged within 3 months of publication of maintenance

(21) File number:	(22) Filing date:	(44) Publ. date of DD Patent:	(45) Publ. date of maintenance:
DD C 23 C / 326 355 3	08.03.89	19.12.91	16.11.95

(30) Convention priority:

(72) Inventors: Lerche, Wolfgang, Dr.-Ing., 47533 Kleve, DE; Bombach, Hartmut, Dr.-Ing.,
09599 Freiberg, DE

(73) Patentee: Ipsen Industries International GmbH, Flutstr. 78, 47533 Kleve, DE

(74) Agent: Dipl.-Ing. Wolfram Watzke, Dipl.-Ing. Heinz J. Ring and Dipl.-Ing. Ulrich
Christophersen, Patent Attorneys, 40547 Düsseldorf

**(54) Method of pre-treating surfaces of ferrous materials for nitriding in gaseous gas
mixtures containing ammonia**

(56) Publications taken into consideration when evaluating patentability:

DE-OS 1 521 162	DE-OS 1 521 139	DE-AS 1 275 336	DE-AS 1 229 814
DE-PS 882 097	DD 152 718	DD 152 947 B1	

ISSN 0443-6461

92252 translation

Method of pre-treating surfaces of ferrous materials for nitriding in gaseous gas mixtures containing ammonia

5

Claims:

1. Method of pre-treating surfaces of ferrous materials for nitriding in gaseous gas mixtures containing ammonia, wherein the surfaces of the material are coated in the degreased state, characterised in that the surfaces of ferrous materials which are
10 to be nitrided are coated with a mixture of 0.1-0.9 parts by mass of derivatives of melamine (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine) and/or organic compounds which form derivatives of melamine in the temperature range from 100-6000°C, and 0.9-0.1 parts by mass of carbonates and/or hydrogen carbonates.
- 15 2. Method according to claim 1, characterised in that >0.1 mg of coating mixture are applied per cm² of ferrous material surface.
3. Method according to claims 1 and 2, characterised in that suspensions of melamine derivatives and/or dicyanodiamide and/or cyanamide and carbonates
20 and/or hydrogen carbonates in water or polar organic solvents such as methanol, ethanol or acetone, are used for the coating.
4. Method according to claim 1, characterised in that melamine itself or thermal transformation products of melamine, in particular melame, meleme and melon are
25 used as melamine derivatives.
5. Method according to claim 1, characterised in that dicyanodiamide and/or cyanamide are used, in particular, as compounds that form derivatives of melamine in the temperature range from 100-600°C.

30

92252 translation

2

6. Method according to claim 1, characterised in that alkali metal carbonates or alkaline earth metal carbonates, in particular sodium carbonate and potassium carbonate or magnesium carbonate and calcium carbonate are used as carbonates.
- 5 7. Method according to claims 1 to 3, characterised in that alkali metal hydrogen carbonates, in particular sodium hydrogen carbonate and potassium hydrogen carbonate, are used as hydrogen carbonates.
8. Method according to claims 1 and 2, characterised in that when water-soluble
10 carbonates and/or hydrogen carbonates and melamine are used, coating is carried out with an aqueous solution at a temperature of 20-100°C, which contains 0.005-0.06 parts by mass of melamine and 0.005-0.01 parts by mass of carbonates and/or hydrogen carbonates, by immersion, spraying or painting.
- 15 9. Method according to claims 1 and 2, characterised in that the melamine derivatives and/or dicyanodiamide and/or cyanamide and the carbonates and/or hydrogen carbonates are applied separately in alternating thin layers to the surface of the ferrous material.

92252 translation

3

Field of application of the invention

The invention relates to a method of pre-treating surfaces of ferrous materials for nitriding in gaseous gas mixtures containing ammonia in order to producing nitride-containing surface layers.

5

Characteristics of the known prior art

In the thermal/chemical surface treatment of ferrous materials by nitriding in gaseous gas mixtures containing ammonia, problems arise, particularly with moderate and higher proportions of chromium or chromium and nickel alloy ingredients, as a result of surface states with an inhibitory effect, in the production of nitride-containing surface layers, in that these materials cannot be nitrided or can only be nitrided after long treatment periods and then usually only with very uneven results. A number of solutions have been proposed in an attempt to eliminate these surface states that inhibit nitriding in gaseous gas mixtures containing ammonia. They relate to mechanical or chemical pre-treatments (Sidan, H.: Nitrieren von rost- und säurebeständigen Stählen, Technische Rundschau [1966] No. 24, p. 9-13; no. 28, p. 3-7; no. 42 p. 33-37 and 45; DE-AS 1275336; Gerscha, A., and H.G. Weidinger: Metalloberfläche 22 [1968], vol. 11, p. 336-341), the addition of halogen compounds (DE 882 097) or hydrogen sulphide (DE-AS 1229814) to the reaction gas, the activation of the reaction atmosphere by contacting the nitriding gas with a special paste (DE-OS 1521 162), the placing of compounds in the reaction chamber (DE-OS 1521 139 - Trägermaterialien mit Aminosäuren bzw. Aminosalzen) and the application of coatings made of copper (Jones, B.; Stahl u. Eisen 58 [1938] p. 40) or coatings for releasing layer-destroying compounds (DD 156 718 - dichloromethane-acetone-containing polyvinylchloride solution) or for converting the coating (DD 152 947 - Conversion layer of ferro-oxalate, for example). The results of all these processes for eliminating the surface states that inhibit nitriding in gaseous gas mixtures containing ammonia are unsatisfactory, as the process in question does not produce a general effect in all materials and the individual methods are not reproducible. Moreover, additions to the reaction gas, for example, do not allow the process to be managed in a controlled manner, and treatments such as combined bath/gas nitriding are too expensive.

30

92252 translation

4

Inhibitory surface states as the result of factory-produced residues on surfaces that are to be nitrided also cause the formation of an uneven nitride-containing surface layer (Chatterjee-Fischer, R.: "Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen, Nitrieren und Nitrocarburieren", expert-Verlag, Sindelfingen, 1986, p. 267-276; Schreiner, A.: Härterei-Techn.-Mitt. 41 [1946] volume 6, p. 399-410). The measure often suggested for eliminating this kind of inhibitory surface state by oxidation of the surfaces that are to be treated above 300°C, prior to the nitriding in gaseous gas mixtures containing ammonia, is also only effective up to a point. Moreover, it requires an additional step and prolongs the treatment time when integrated into the process as a whole.

Aim of the invention

The aim of the invention is to produce nitride-containing surface layers even on ferrous materials which are difficult to nitride, by nitriding in a gas mixture containing ammonia.

Statement of the essence of the invention

20

The technical objective of the invention is to eliminate surface conditions that inhibit thermal-chemical treatment in gaseous gas mixtures containing ammonia, however caused, simply and effectively. According to the invention the technical objective is achieved by the fact that before the nitriding in gaseous gas mixtures containing ammonia, the surfaces of the ferrous material that are to be nitrided are coated, in the degreased state, with a mixture of 0.1-0.9 parts by mass of derivatives of melamine (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine) and/or organic compounds which form derivatives of melamine in the temperature range from 100-600°C, and 0.9-0.1 parts by mass of carbonates and/or hydrogen carbonates. In the process, >0.1 mg of coating mixture are applied per cm² of ferrous material surface.

92252 translation

5

- Melamine itself or thermal transformation products of melamine, in particular melame, meleme and melon are used as melamine derivatives. Examples of compounds that form derivatives of melamine in the temperature range from 100-600°C are dicyanodiamide and/or cyanamide, in particular. Alkali metal carbonates or alkaline earth metal carbonates, in particular sodium carbonate and potassium carbonate or magnesium carbonate and calcium carbonate, are used as carbonates, and alkali metal hydrogen carbonates, in particular sodium hydrogen carbonate and potassium hydrogen carbonate, are used as hydrogen carbonates.
- 10 When using water-soluble carbonates and/or hydrogen carbonates, particularly when using sodium and/or potassium carbonate and/or sodium and/or potassium hydrogen carbonate, and melamine, coating of the surface which is to be nitrided is carried out with an aqueous solution at a temperature of 20-100°C, containing 0.005-0.06 parts by mass of melamine and 0.005-0.01 parts by mass of carbonates and/or hydrogen
- 15 carbonates, by immersion, spraying or painting. In this case it is advantageous to immerse the coated objects in a low boiling, water-miscible organic liquid, particularly in ethanol, methanol or acetone, to speed up the drying of the surface of the material.
- 20 The advantage of the method according to the invention is that inhibitory surface coatings which impede the gas nitriding are activated by simple coating for the gas nitriding. In this way it is possible to provide ferrous materials which would otherwise be difficult or impossible to nitride, such as chrome and chrome-nickel steels, reproducibly with a nitride-containing surface layer under normal nitriding
- 25 conditions.

92252 translation

6

Exemplifying Embodiment

The invention will be illustrated by the following 3 Examples:

5 Example 1

The polished surfaces of 2 testpieces of the steel X 45 CrNiW 18.9 were degreased and then prepared as follows:

Testpiece 1 - no coating

10 Testpiece 2 - the testpiece was coated with 1 mg of solid per cm^3 by immersing twice in an aqueous solution containing 0.03 parts by mass of melamine and 0.015 parts by mass of sodium carbonate and 0.015 parts by mass of potassium carbonate, at a temperature of 95°C and an immersion period of 30 seconds on each occasion. After each immersion the testpiece was dipped in ethanol to speed up the drying process.

15 Both testpieces were then gas-oxynitrided together for 18 hours at a temperature of 570°C at a composition of the nitriding gas atmosphere corresponding to the nitriding characteristic 3. The following nitriding results were obtained:

	Testpiece 1	Testpiece 2
20 Depth of nitride hardness h(kH + 50 HV 0.1) in mm	-	0.1

Example 2

25 2 testpieces of the steel 38 CrMoV 21.14 in the tempered and annealed state of the material were polished on both sides using the finishing adjuvant KC20. After degreasing in perchloroethylene they were prepared as follows:

Testpiece 1 - no coating

30 Testpiece 2 - the testpiece was coated with 0.8 mg of solid per cm^3 by immersing three times in an aqueous suspension of 0.045 parts by mass of melamine, 0.005 parts by mass of melon, 0.045 parts by mass of sodium carbonate and 0.005 parts by mass of potassium hydrogen carbonate, at a temperature of the suspension of 95°C for an

immersion period of 20 seconds on each occasion. Testpieces 1 and 2 were then gas-oxynitrided together for 24 hours at a temperature of 550°C at a composition of the nitriding atmosphere corresponding to the nitriding characteristic 6. The following nitriding results were obtained:

5		Testpiece 1	Testpiece 2
	Surface hardness HV 10	621	855
	Thickness of bonding layer (BL) in µm	0-1	4
	Depth of nitride hardness		
	h(kH + 50 HV 0.1) in mm	0.12	0.3

10

Example 3

The polished surfaces of 2 testpieces of the steel X 40 Cr 13 were degreased and then prepared as follows:

- Testpiece 1 - no coating
- 15 Testpiece 2 - the surfaces were coated with 0.8 mg of solid per cm³ by spraying a hot aqueous solution containing 0.03 parts by mass of dicyanodiamide and 0.03 parts by mass of sodium potassium carbonate for a period of 1 minute and then drying in a hot air current at 80°C.

Both testpieces were then gas-oxynitrided together for 8 hours at a temperature of 590°C at a composition of the nitriding gas atmosphere corresponding to the nitriding characteristic 3. The following nitriding results were obtained:

		Testpiece 1	Testpiece 2
	Depth of nitride hardness		
25	h(kH + 50 HV 0.1) in mm	0.05	0.1

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENTSCHRIFT**
(11) **DD 296 967 B 5**

(51) Int. Cl.⁶: **C 23 C 8/26**
C 23 C 8/02

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 23 C / 326 355 3	08. 03. 89	19. 12. 91	16. 11. 95

(30) Unionspriorität:
—

(72) Erfinder:	Lerche, Wolfgang, Dr.-Ing., 47533 Kleve, DE; Bombach, Hartmut, Dr.-Ing., 09599 Freiberg, DE
(73) Patentinhaber:	Ipsen Industries International GmbH, Flutstr. 78, 47533 Kleve, DE
(74) Vertreter:	Dipl.-Ing. Wolfram Watzke, Dipl.-Ing. Heinz J. Ring und Dipl.-Ing. Ulrich Christophersen, Pat.-Anwälte, 40547 Düsseldorf

**(54) Verfahren zur Vorbehandlung von Eisenwerkstoffoberflächen für das Nitrieren
in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasmischungen**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-OS 1 521 162 DE-OS 1 521 139 DE-AS 1 275 336 DE-AS 1 229 814
DE-PS 882 097 DD 152 718 DD 152 947 B1

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Vorbehandlung von Eisenwerkstoffoberflächen für das Nitrieren in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasmischungen, indem die Werkstoffoberflächen im entfetteten Zustand beschichtet werden, gekennzeichnet dadurch, daß die zu nitrierenden Eisenwerkstoffoberflächen mit einer Mischung aus 0,1–0,9 Masseanteilen an Derivaten des Melamins (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin) und/oder organischen Verbindungen, die im Temperaturbereich von 100–600°C Derivate des Melamins bilden, und 0,9–0,1 Masseanteilen Carbonaten und/oder Hydrogencarbonaten beschichtet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß pro cm² Eisenwerkstoffoberfläche > 0,1 mg Beschichtungsmischung aufgetragen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß Suspensionen aus Melaminderivaten und/oder Dicyandiamid und/oder Cyanamid und Carbonaten und/oder Hydrogencarbonaten in Wasser bzw. polaren organischen Lösungsmitteln, wie Methanol, Ethanol bzw. Aceton, zum Beschichten eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Derivate des Melamins Melamin selbst bzw. thermische Umwandlungsprodukte des Melamins, insbesondere Melam, Melem und Melon eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Verbindungen, die im Temperaturbereich von 100–600°C Derivate des Melamins bilden, insbesondere Dicyandiamid und/oder Cyanamid eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Carbonate Alkalicarbonat bzw. Erdalkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat bzw. Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß als Hydrogencarbonate Alkalihydrogencarbonate, insbesondere Natriumhydrogencarbonat und Kaliumhydrogencarbonat, eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß beim Einsatz von wasserlöslichen Carbonaten und/oder Hydrogencarbonaten und von Melamin mit einer wäßrigen Lösung mit einer Temperatur von 20–100°C, die 0,005–0,06 Masseanteile Melamin und 0,005–0,01 Masseanteile Carbonate und/oder Hydrogencarbonate enthält, durch Tauchen, Spritzen oder Bestreichen beschichtet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Melaminderivate und/oder Dicyandiamid und/oder Cyanamid und die Carbonate und/oder Hydrogencarbonate getrennt in abwechselnden dünnen Schichten auf die Eisenwerkstoffoberfläche aufgetragen werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung von Eisenwerkstoffoberflächen für das Nitrieren in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasmischungen zur Erzeugung von nitridhaltigen Randschichten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der thermisch-chemischen Oberflächenbehandlung von Eisenwerkstoffen durch Nitrieren in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasmischungen treten insbesondere bei mittleren und höheren Legierungsanteilen von Chrom oder Chrom und Nickel infolge von hemmend wirkenden Oberflächenzuständen Probleme bei der Erzeugung nitridhaltiger Randschichten in der Art auf, daß sich diese Werkstoffe nicht oder nur nach langer Behandlungsdauer und dann meist auch nur sehr ungleichmäßig nitrieren lassen. Für die Beseitigung dieser die Nitrierung in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasmischungen hemmenden Oberflächenzustände wurde bisher eine Vielzahl von Lösungen vorgeschlagen. Sie betreffen mechanische oder chemische Vorbehandlungen (Sidan, H.: Nitrieren von rost- und säurebeständigen Stählen, Technische Rundschau [1966] Nr. 24, S. 9–13; Nr. 28 S. 3–7; Nr. 42 S. 33–37 und 45; DE-AS 1275336; Gerscha, A., und H. G. Weidinger: Metalloberfläche 22 [1968], Heft 11, S. 336–341), die Zugabe von Halogenverbindungen (DE 882097) bzw. Schwefelwasserstoff (DE-AS 1229814) zum Reaktionsgas, das Aktivieren der Reaktionsatmosphären durch Berührung des Nitriergases mit einer speziellen Paste (DE-OS 1521162), das Einbringen von Verbindungen in den Reaktionsraum (DE-OS 1521139 – Trägermaterialien mit Aminosäuren bzw. Aminosalzen) und das Aufbringen von Überzügen aus Kupfer (Jones, B.: Stahl u. Eisen 58 [1938] S. 40) bzw. Überzügen zum Freisetzen schichtzerstörender Verbindungen (DD 156 718 – dichlormethan-aceton-haltige Polyvinylchloridlösung) oder zur Schichtumwandlung (DD 152 947 – Konversionsschicht aus beispielsweise Ferrooxalat). Die Ergebnisse all dieser Verfahren zur Beseitigung der das Nitrieren in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasmischungen hemmenden Oberflächenzustände sind unbefriedigend, da durch das jeweilige Verfahren keine generelle Wirkung bei allen Werkstoffen erreicht wird und die einzelnen

Methoden nicht reproduzierbar sind. Darüber hinaus erlauben beispielsweise Zusätze zum Reaktionsgas keine kontrollierte Prozeßführung oder sind Vorbehandlungen wie das kombinierte Bad/Gasnitrieren zu aufwendig. Hemmende Oberflächenzustände infolge von fertigungsbedingten Rückständen auf zu nitrierenden Oberflächen bewirken ebenfalls die Ausbildung einer ungleichmäßigen nitridhaltigen Randschicht (Chatterjee-Fischer, R.: „Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen, Nitrieren und Nitrocarburieren“, expert-Verlag, Sindelfingen, 1986, S. 267–276; Schreiner, A.: Härterei-Techn.-Mitt. 41 [1986] H. 6, S. 399–410). Die oftmals vorgeschlagene Maßnahme zur Beseitigung dieser Art von hemmenden Oberflächenzuständen durch eine dem Nitrieren in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasmischungen vorangehende Oxidation der zu behandelnden Oberflächen oberhalb 300°C ist auch nur bedingt wirksam. Sie erfordert zudem einen zusätzlichen Arbeitsgang und verlängert bei einer Integration in den Prozeßablauf die Behandlungsdauer.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, durch Nitrieren in einer ammoniakhaltigen Gasmischung nitridhaltige Randschichten auch auf schwer nitrierbaren Eisenwerkstoffen zu erzeugen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, unterschiedlich verursachte, die thermisch-chemische Behandlung in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasmischungen hemmende Oberflächenschichten einfach und umfassend zu beseitigen. Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß vor dem Nitrieren in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasmischungen die zu nitrierenden Eisenwerkstoffoberflächen im entfetteten Zustand mit einer Mischung aus 0,1–0,9 Masseanteilen an Derivaten des Melamins (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin) und/oder organischen Verbindungen, die im Temperaturbereich von 100–600°C Derivate des Melamins bilden, und 0,9–0,1 Masseanteilen Carbonaten und/oder Hydrogencarbonaten beschichtet werden. Dabei wird pro cm² Eisenwerkstoffoberfläche > 0,1 mg Beschichtungsmischung aufgetragen.

Als Derivate des Melamins werden Melamin selbst bzw. thermische Umwandlungsprodukte des Melamins, insbesondere Melam, Melem und Melon, eingesetzt. Verbindungen, die im Temperaturbereich von 100–600°C Derivate des Melamins bilden, sind insbesondere Dicyandiamid und/oder Cyanamid. Als Carbonate werden Alkalicarbonat bzw. Erdalkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat bzw. Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat, und als Hydrogencarbonate Alkalihydrogencarbonate, insbesondere Natriumhydrogencarbonat und Kaliumhydrogencarbonat, eingesetzt.

Das Beschichten der zu nitrierenden Oberfläche erfolgt beim Einsatz von wasserlöslichen Carbonaten und/oder Hydrogencarbonaten, insbesondere beim Einsatz von Natrium- und/oder Kaliumcarbonat und/oder Natrium- und/oder Kaliumhydrogencarbonat, und Melamin mit einer wäßrigen Lösung mit einer Temperatur von 20–100°C, die 0,005–0,06 Masseanteile Melamin und 0,005–0,01 Masseanteile Carbonate und/oder Hydrogencarbonate enthält, durch Tauchen, Spritzen oder Bestreichen. In diesem Falle ist es vorteilhaft, die beschichteten Oberflächen in eine niedrig siedende, mit Wasser mischbare organische Flüssigkeit, insbesondere in Ethanol, Methanol bzw. Aceton zu tauchen, um dadurch die Trocknung der Werkstoffoberfläche zu beschleunigen.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß hemmende und die Gasnitrierung behindernde Oberflächenschichten durch eine einfache Beschichtung für das Gasnitrieren aktiviert werden. Dadurch ist es möglich, ansonsten schwer oder überhaupt nicht nitrierbare Eisenwerkstoffe, wie Chrom- und Chrom-Nickel-Stähle reproduzierbar mit einer nitridhaltigen Randschicht unter normalen Nitrierbedingungen zu versehen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll anhand der folgenden 3 Beispiele näher erläutert werden:

Beispiel 1

Die geschliffenen Oberflächen von 2 Proben aus dem Stahl X45CrNiW 18.9 wurden nach dem Entfetten wie folgt vorbereitet:

Probe 1 – ohne Beschichtung

Probe 2 – durch zweimaliges Tauchen in einer wäßrigen Lösung, die 0,03 Masseanteile Melamin und 0,015 Masseanteile Natriumcarbonat und 0,015 Masseanteile Kaliumcarbonat enthält, bei einer Temperatur von 95°C und bei einer Tauchdauer von je 30 Sekunden wurde die Probe mit 1 mg Feststoff/cm² beschichtet. Nach jeder Tauchung wurde die Probe in Ethanol getaucht um damit die Trocknung zu beschleunigen.

Beide Proben wurden dann gemeinsam 18 Stunden lang bei einer Temperatur von 570°C bei einer Zusammensetzung der Nitriergasatmosphäre entsprechend der Nitrierkennzahl von 3 gasoxynitriert. Folgendes Nitrierergebnis wurde erreicht:

	Probe 1	Probe 2
Nitrierhärte tiefe h(kH + 50 HV 0,1) in mm	–	0,1

Beispiel 2

Zwei Proben aus dem Stahl 38CrMoV21,14 im gehärteten und angelassenen Werkstoffzustand wurden unter Verwendung des Fertigungshilfsmittels KC 20 beiderseitig geschliffen. Nach dem Entfetten in Perchlorethylen wurde sie wie folgt vorbereitet:

Probe 1 – ohne Beschichtung

Probe 2 – durch dreimaliges Tauchen in einer wäßrigen Suspension von 0,045 Masseanteilen Melamin, 0,005 Masseanteilen Melon, 0,045 Masseanteilen Natriumcarbonat und 0,005 Masseanteilen Kaliumhydrogencarbonat bei einer Temperatur der Suspension von 90°C während einer Tauchdauer von je 20 Sekunden wurde die Probe mit 0,8 mg Feststoff/cm² beschichtet. Probe 1 und Probe 2 sind dann gemeinsam bei einer Temperatur von 550°C während 24 Stunden bei einer Zusammensetzung der Nitrieratmosphäre entsprechend der Nitrierkennzahl von 6 gasoxynitriert worden. Folgendes Nitrierergebnis wurde erreicht:

	Probe 1	Probe 2
Oberflächenhärte HV 10	621	855
Dicke der Verbindungsschicht (VS) in µm	0–1	4
Nitrierhärte tiefe h(kH + 50 HV 0,1) in mm	0,12	0,3

Beispiel 3

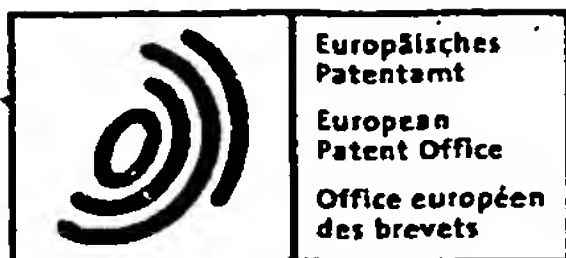
Die geschliffenen Oberflächen von 2 Proben aus dem Stahl X40Cr13 wurden nach dem Entfetten wie folgt vorbereitet:

Probe 1 – ohne Beschichtung

Probe 2 – Durch das Spritzen einer heißen wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 0,03 Masseanteilen Dicyandiamid und 0,03 Masseanteilen Natriumkaliumcarbonat in der Zeit von 1 Minute und nachfolgendem Trocknen im 80°C heißen Luftstrom wurden die Oberflächen mit 0,8 mg Feststoff/cm² beschichtet.

Beide Proben wurden dann gemeinsam 8 Stunden lang bei einer Temperatur von 590°C bei einer Zusammensetzung der Nitriergasatmosphäre entsprechend der Nitrierkennzahl von 3 gasoxynitriert. Folgendes Nitrierergebnis wurde erreicht:

	Probe 1	Probe 2
Nitrierhärte tiefe h(kH + 50 HV 0,1) in mm	0,05	0,1



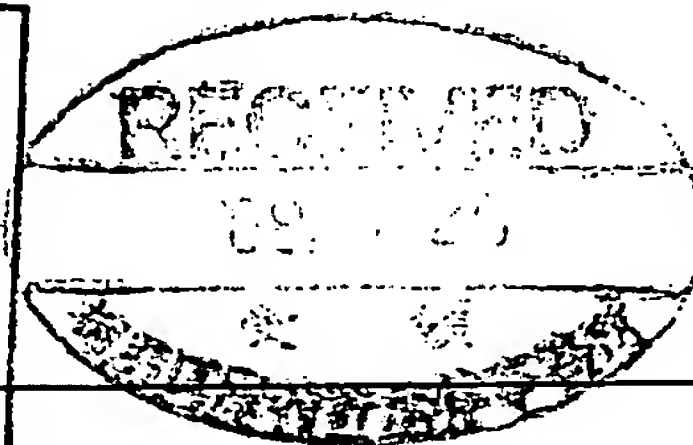
European Patent Office
Postbus 5818
2280 HV RIJSWIJK
NETHERLANDS
Tel. +31 (0)70 340-2040
Fax +31 (0)70 340-3016



Hall, Matthew Benjamin
Frank B. Dehn & Co.
St Bride's House
10 Salisbury Square
London
EC4Y 8JD
GRANDE BRETAGNE

For any questions about
this communication:
Tel. +31 (0)70 340 45 00

File	92252
10 NOV 2008	
Frank B. Dehn & Co.	
ANSD	RECEIVED
Date	10.11.08



Reference 29.12.92252	Application No./Patent No. 05709914.5 - 1215 / 1712658 PCT/JP2005001862
Applicant/Proprietor HONDA MOTOR CO., LTD.	

Communication

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the supplementary European search report under Article 153(7) EPC for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

- ☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

Refund of the search fee

If applicable under Article 9 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.



SUPPLEMENTARY EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 05 70 9914

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
X	DD 296 967 B5 (IPSEN IND INT GMBH [DE]) 16 November 1995 (1995-11-16) * abstract; claims 1-3 * -----	1-3, 5, 6, 8	INV. C23F1/00 C21D1/06 C23C8/30 C23C8/76
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC)
			C23C C23G C23F
<p>The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.</p>			
Place of search The Hague		Date of completion of the search 27 October 2008	Examiner Chalaftris, Georgios
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</p> <p>X : particularly relevant if taken alone</p> <p>Y : particularly relevant if combined with another document of the same category</p> <p>A : technological background</p> <p>O : non-written disclosure</p> <p>P : intermediate document</p> </div> <div> <p>T : theory or principle underlying the invention</p> <p>E : earlier patent document, but published on, or after the filing date</p> <p>D : document cited in the application</p> <p>L : document cited for other reasons</p> <p>& : member of the same patent family, corresponding document</p> </div> </div>			

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 05 70 9914

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

27-10-2008

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 296967	B5	16-11-1995	NONE